

① BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑩ DE 40 13 483 A 1

⑤ Int. Cl.⁵:
C 23 C 22/18
C 23 C 22/12
C 23 C 22/10
C 25 D 13/20

⑳ Aktenzeichen: P 40 13 483.0
㉑ Anmeldetag: 27. 4. 90
㉒ Offenlegungstag: 31. 10. 91

DE 40 13 483 A 1

㉓ Anmelder:
Metallgesellschaft AG, 6000 Frankfurt, DE

㉔ Erfinder:
Gehmecker, Horst, Dr., 6238 Hofheim, DE; Rausch,
Werner, Dr., 6370 Oberursel, DE; Schubach, Peter,
Dr., 6369 Schöneck, DE

㉕ Verfahren zur Phosphatierung von Metalloberflächen

㉖ Bei einem Verfahren zur Phosphatierung von Metalloberflächen arbeitet man mit Phosphatierlösungen, die im wesentlichen frei von Nickel sind, die

0,3 bis 1,7 g/l Zn

0,2 bis 4,0 g/l Mn

0,001 bis 0,030, vorzugsweise 0,003 bis 0,020 g/l Cu

5 bis 30 g/l Phosphat (berechnet als P_2O_5)

enthalten und in denen durch Sauerstoff und/oder andere gleichwirkende Oxidationsmittel die Konzentration an Fe(II) unter 0,1 g/l gehalten und der pH-Wert auf 3,0 bis 3,8 eingestellt wird. Das Gewichtsverhältnis von Cu zu P_2O_5 wird vorzugsweise auf 1 : (170 bis 30000) eingestellt und die Ergänzung von Cu und P_2O_5 im Gewichtsverhältnis von 1 : (5 bis 2000) vorgenommen.

Bei Anwendung im Spritzverfahren sollten die Phosphatierlösungen 0,3 bis 1,0 g/l Zn und bei Anwendung im Spritz/Tauchverfahren und Tauchverfahren 0,9 bis 1,7 g/l Zn enthalten.

Das Verfahren dient insbesondere der Vorbehandlung von Metalloberflächen für eine anschließende Lackierung, insbesondere eine Elektrotauchlackierung, und der Phosphatierung von Stahl, verzinktem Stahl, legierungsverzinktem Stahl, Aluminium und dessen Legierungen.

DE 40 13 483 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Phosphatierung von Metalloberflächen mit wäßrigen, sauren Phosphatierlösungen, die Zink-, Mangan- und Phosphationen und Oxidationsmittel enthalten, sowie dessen Anwendung als Vorbehandlung der Metalloberflächen für eine anschließende Lackierung, insbesondere eine Elektrotauchlackierung, und auf die Phosphatierung von Stahl, verzinktem Stahl, legierungsverzinktem Stahl, Aluminium und dessen Legierungen.

Die Phosphatierung von Metallen verfolgt das Ziel, auf der Metalloberfläche fest verwachsene Metallphosphatschichten zu erzeugen, die für sich bereits die Korrosionsbeständigkeit verbessern und in Verbindung mit Lacken und anderen organischen Beschichtungen zu einer wesentlichen Erhöhung der Haftung und der Resistenz gegen Unterwanderung bei Korrosionsbeanspruchung beitragen. Außerdem dienen Phosphatschichten als Isolierung gegen den Durchtritt elektrischer Ströme und in Verbindung mit Schmierstoffen zur Erleichterung von Gleitvorgängen.

Für die Vorbehandlung vor der Lackierung eignen sich insbesondere die Niedrigzink-Phosphatierverfahren, bei denen die Phosphatierlösungen vergleichsweise geringe Gehalte an Zinkionen von z. B. 0,5 bis 1,5 g/l aufweisen. Unter diesen Bedingungen werden auf Stahl Phosphatschichten mit einem hohen Gehalt an Phosphophyllit ($\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$) erzeugt, der wesentlich korrosionsbeständiger ist als der aus zinkreicheren Phosphatierlösungen abgeschiedene Hopeit ($\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$). Durch Mitverwendung von Nickel- und/oder Manganionen in den Niedrigzink-Phosphatierlösungen läßt sich die Schutzqualität in Verbindung mit Lacken weiter steigern. Niedrigzinkverfahren mit Zusatz von z. B. 0,5 bis 1,5 g/l Manganionen und z. B. 0,3 bis 2,0 g/l Nickelionen finden als sogenannte Triktion-Verfahren zur Vorbereitung von Metalloberflächen für die Lackierung, beispielsweise für die kathodische Elektrotauchlackierung von Autokarosserien, weite Anwendung.

Der hohe Gehalt an Nickelionen in den Phosphatierlösungen der Triktion-Verfahren und von Ni und Ni-Verbindungen in den gebildeten Phosphatschichten bringt jedoch insofern Nachteile, als Nickel und Nickelverbindungen aus Sicht der Arbeitsplatzhygiene und des Umweltschutzes als bedenklich einzustufen sind.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren für die Phosphatierung von Metallen, insbesondere von Stahl, verzinktem Stahl, legierungsverzinktem Stahl sowie Aluminium und dessen Legierungen bereitzustellen, das zu Phosphatschichten führt, deren Qualität etwa den Schichten der Triktion-Verfahren auf Basis Zn-Mn-Ni entspricht, ohne jedoch den Nachteil der Anwesenheit von Ni und Ni-Verbindungen aufzuweisen.

Die Aufgabe wird gelöst, indem das Verfahren der eingangs genannten Art entsprechend der Erfindung derart ausgestaltet wird, daß man die Metalloberflächen mit Phosphatierlösungen in Berührung bringt, die im wesentlichen frei von Nickel sind, die

0,3 bis 1,7 g/l Zn
0,2 bis 4,0 g/l Mn
0,001 bis 0,030 g/l Cu
5 bis 30 g/l Phosphat (berechnet als P_2O_5)

enthalten und in denen durch Sauerstoff und/oder andere gleichwirkende Oxidationsmittel die Konzentration an Fe(II) unter 0,1 g/l gehalten und der pH-Wert auf 3,0 bis 3,8 eingestellt wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird insbesondere auf Stahl, verzinktem Stahl, legierungsverzinktem Stahl, Aluminium und dessen Legierungen angewendet. Unter dem Begriff Stahl sind weiche unlegierte Stähle, höher und hochfeste Stähle (z. B. mikrolegiert, Dual-Phase und phosphorlegiert) und niedriglegierte Stähle zusammengefaßt. Die Verzinkungsschichten können z. B. durch Elektrolyse, Schmelztauchen oder Bedampfen erzeugt werden.

Zu den typischen Zinkqualitäten zählen Rein-Zink, sowie z. B. Legierungen mit Fe, Ni, Co, Al, Cr. Unter Aluminium und Aluminiumlegierungen werden die in der Metallindustrie verwendeten Guß- und Knetwerkstoffe verstanden, die als Legierungselemente z. B. Mg, Mn, Cu, Si, Zn, Fe, Cr, Ni, Ti enthalten können.

Grundforderung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist, daß die wäßrigen, sauren Phosphatierlösungen im wesentlichen frei von Nickel sind. Das bedeutet, daß unter technischen Bedingungen die Ni-Konzentration in den Phosphatierbädern weniger als 0,0002 bis 0,01 g/l beträgt. Vorzugsweise liegt sie jedoch unter 0,0001 g/l.

Wesentlicher Inhalt der Erfindung ist außerdem die Anwesenheit der drei Metallkationen Zn, Mn und Cu in den angegebenen Mengen. Zn-Konzentrationen unter 0,3 g/l führen insbesondere bei der Behandlung von Stahl zu einer deutlichen Verschlechterung der Schichtausbildung. Bei Zn-Gehalten oberhalb von 1,7 g/l fällt der Phosphophyllit-Anteil in Phosphatschichten auf Stahl stark ab, gleichzeitig vermindert sich die Qualität der Phosphatschichten in Verbindung mit einer Lackierung. Unterhalb von 0,2 g/l Mn bringt der Zusatz dieses Kations keine sichtbaren Vorteile, oberhalb einer Konzentration von 4 g/l sind keine weiteren Qualitätsverbesserungen mehr zu beobachten. Die Cu-Konzentration liegt zwischen 0,001 und 0,030 g/l. Unterhalb dieses Bereiches geht der günstige Effekt auf Schichtbildung und Schichtqualität verloren, während sich oberhalb 0,030 g/l Cu zunehmend eine störende Cu-Zementation bemerkbar macht.

Bei der Phosphatierung von Stahl geht Fe in Form von Fe(II)-Ionen in Lösung. Das Phosphatierbad muß nun soviel Sauerstoff und/oder andere Oxidationsmittel enthalten, daß die stationäre Fe(II)-Ionenkonzentration einen Wert von 0,1 g/l nicht übersteigt, d. h. daß alles darüber hinausgehende Fe in Fe(III) überführt und als Eisenphosphat-Schlamm ausgefällt wird.

Um eine einwandfreie Phosphatschichtausbildung zu gewährleisten, ist der pH-Wert der Phosphatierlösung auf einen Wert zwischen 3,0 und 3,8 einzustellen. Die höheren (niedrigeren) pH-Werte gelten für niedrigere (höhere) Badtemperatur und für niedrigere (höhere) Badkonzentrationen. Falls erforderlich werden zur Einstellung des Bad-pH weitere Kationen, z. B. Alkali- (Na, K, NH_4 u. a.), und/oder Erdalkalitionen (Mg, Ca) bzw.

weitere Anionen (NO_3 , SO_4 , BF_4 u. a.) mitverwendet. Um Korrektur des pH-Wert der Phosphatierung während des Ansatzes und des Betriebes vorzunehmen, werden je nach Bedarf entweder basische Verbindungen (NaOH , Na_2CO_3 , ZnO , ZnCO_3 , MnCO_3 u. a.) oder Säuren (HNO_3 , H_3PO_4 , H_2SiF_6 , HCl u. a.) zugesetzt.

Die Qualität der mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens erzeugten Phosphatschichten kann verbessert werden, wenn der Phosphatierlösung bis zu 3 g/l Mg und/oder bis zu 3 g/l Ca zugesetzt werden. Der bevorzugte Konzentrationsbereich für diese Kationen beträgt je 0,4 bis 1,3 g/l. Die Kationen können z. B. als Phosphat oder als Salz mit den vorstehend genannten Anionen in die Phosphatierlösung eingebracht werden. Außerdem sind die Oxide, Hydroxide und Karbonate als Quelle für Mg und Ca geeignet.

Bei der Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens im Spritzen beträgt die Zn-Konzentration vorzugsweise 0,3 bis 1 g/l, während für das Spritz/Tauch- und Tauch-Verfahren der Zn-Gehalt im Bad auf vorzugsweise 0,9 bis 1,7 g/l eingestellt wird. Die bevorzugte Mn-Konzentration liegt — unabhängig von der Anwendungsart — zwischen 0,4 und 1,3 g/l.

Entsprechend einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung bringt man die Metalloberflächen mit einer Phosphatierlösung in Berührung, die 0,003 und 0,020 g/l Cu enthält. Ferner werden besonders günstige Phosphatierungsergebnisse erzielt, wenn im Phosphatierbad das Gewichtsverhältnis zwischen Cu und Phosphat, gerechnet als P_2O_5 , 1 : (170 bis 30 000) beträgt und Cu sowie P_2O_5 im Gewichtsverhältnis von 1 : (5 bis 2000) ergänzt werden.

Zur Begrenzung der Fe(II)-Konzentration dient der Kontakt der Phosphatierlösung mit Sauerstoff, z. B. Luftsauerstoff, und/oder der Zusatz geeigneter Oxidationsmittel. Zu den bevorzugten Oxidationsmitteln zählen Nitrit, Chlorat, Bromat, Peroxi-Verbindungen (H_2O_2 , Perborat, Percarbonat, Perphosphat u. a.) und organische Nitroverbindungen, z. B. Nitrobenzolsulfonate. Diese Oxidationsmittel können allein oder in Kombination — gegebenenfalls auch mit schwächeren Oxidationsmitteln wie Nitrat — eingesetzt werden. Geeignete Kombinationen sind z. B. Nitrit/Nitrat, Nitrit/Chlorat/Nitrat, Peroxi-Verbindungen/ NO_3 , Bromat/Nitrat, Chlorat/Nitrobenzolsulfonat (/Nitrat), Bromat/Nitrobenzolsulfonat/Nitrat. Die genannten Oxidationsmittel dienen jedoch nicht nur zur Oxidation von Fe-II-Ionen, sondern beschleunigen außerdem die Phosphatschichtbildung. Nachstehend werden Beispiele für typische Konzentrationsbereiche der genannten Oxidationsmittel im Phosphatierbad angegeben. Nitrit: 0,04 bis 0,5 g/l; Chlorat: 0,5 bis 5 g/l; Bromat: 0,3 bis 4 g/l; Peroxi-Verbindung, gerechnet als H_2O_2 : 0,005 bis 0,1 g/l; Nitrobenzolsulfonat: 0,05 bis 1 g/l.

Eine weitere bevorzugte Ausgestaltung der Erfindung besteht darin, die Metalloberflächen mit Phosphatierlösungen in Berührung zu bringen, die zusätzlich modifizierend wirkende Verbindungen aus der Gruppe Tenside, Hydroxycarbonsäure, Tartrat, Citrat, Einfach-Fluorid, Borfluorid, Silicofluorid enthalten. Der Zusatz von Tensid (z. B. 0,05 bis 0,5 g/l) führt zu einer Verbesserung der Phosphatierung von leicht befetteten Metalloberflächen. Hydroxycarbonsäuren, z. B. Weinsäure, Citronensäure bzw. deren Salze, führen im Konzentrationsbereich von z. B. 0,03 bis 0,3 g/l zu einer deutlichen Verminderung des Phosphatschichtgewichtes. Einfach-Fluorid begünstigt die Phosphatierung von schwerer angreifbaren Metallen und führt dabei zu einer Verkürzung der Mindestphosphatierzeit und zu einer Erhöhung der Flächendeckung der Phosphatschicht. Für diesen Zweck eignen sich z. B. F-Gehalte von 0,1 bis 1 g/l. Außerdem wird durch die kontrollierte Zugabe von Einfach-Fluorid auch die Ausbildung kristalliner Phosphatschichten auf Aluminium und dessen Legierungen möglich. BF_4 und SiF_6 erhöhen ebenfalls die Aggressivität der Phosphatierbäder, was sich insbesondere bei der Behandlung von feuerverzinkten Oberflächen deutlich zeigt. Diese Zusätze werden beispielsweise in Mengen von 0,4 bis 3 g/l eingesetzt.

Das erfindungsgemäße Phosphatierverfahren eignet sich für die Anwendung im Spritzen, Spritz/Tauchen und Tauchen. Die Badtemperaturen liegen üblicherweise zwischen 40 und 60°C.

Bei der Behandlung von Stahl und Aluminium sind Einwirkzeiten von z. B. 1 bis 5 min ausreichend, um gleichmäßig deckende Phosphatschichten abzuschneiden. Für verzinkten Stahl genügen dagegen vielfach schon Kontaktzeiten von weniger als 10 sec, so daß das Verfahren auch in schnell laufenden Bandanlagen verwendet werden kann.

Die Oberflächen werden üblicherweise gereinigt, gespült und vielfach mit Aktivierungsmitteln auf Basis Titanphosphat behandelt, ehe sie mit der Phosphatierlösung in Berührung gebracht werden.

Die mit dem erfindungsgemäßen Phosphatierverfahren erzeugten Phosphatschichten sind feinkristallin und gleichmäßig deckend. Das Flächengewicht liegt üblicherweise bei der Behandlung von Stahl, verzinktem Stahl und legierungsverzinktem Stahl zwischen 1,5 und 4,5 g/m² und bei der Behandlung von Aluminium und dessen Legierungen zwischen 0,5 und 2,5 g/m².

Während der Phosphatierung werden Badkomponenten der Phosphatierlösung, z. B. durch Einbau in die Phosphatschicht, durch Schlammabfuhr, durch mechanische Badverluste über die behandelte Metalloberfläche und den Schlammaustrag, durch Redox-Reaktionen und auch durch Zersetzung, verbraucht. Aus diesem Grunde muß die Phosphatierlösung analytisch überwacht und mit den fehlenden Komponenten ergänzt werden.

Die Phosphatschichten können u. a. mit Vorteil für den Korrosionsschutz, für die Erleichterung der spanlosen Kaltumformung und für die elektrische Isolation verwendet werden. Vorzugsweise dienen sie jedoch zur Vorbereitung von Metalloberflächen für die Lackierung, insbesondere die Elektrotauchlackierung, wobei besonders gute Ergebnisse in Verbindung mit der kathodischen Elektrotauchlackierung erzielt werden. Vor der Lackierung empfiehlt es sich, die Phosphatschichten mit passivierenden Spülmitteln z. B. auf Basis von Cr(VI), Cr(VI)-Cr(III), Cr(III), Cr(III)-fluorozirkonat, Al(III), Al(III)-fluorozirkonat zu behandeln. Hierdurch werden Lackhaftung und Unterwanderungsbeständigkeit weiter gesteigert.

Die Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele beispielsweise und näher erläutert:

Beispiele

Bleche aus Stahl, verzinktem Stahl und Aluminium wurden mit einem alkalischen Reiniger entfettet, mit

Wasser gespült und gegebenenfalls nach aktivierender Vorspülung mit einer Phosphat enthaltenden Lösung mit den Phosphatlösungen 1 bis 12 bei 50°C phosphatiert. In allen Fällen wurden gleichmäßig deckende Phosphatschichten erzeugt, die in Verbindung mit kathodischem Elektrottauchlack + Automobilackaufbau eine gute Lackhaftung und eine gute Beständigkeit gegen Korrosionsunterwanderung lieferten.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Zn (g/l)	0,7	0,7	0,9	0,8	0,8	0,7	0,7	1,3	1,5	1,3	1,3	1,4
Mn (g/l)	1	0,8	1	1	1	1	1	1,5	0,7	1	1	1,2
Mg (g/l)	—	0,8	—	1	—	—	—	—	1,2	—	—	0,8
Cu (mg/l)	5	3	5	3	5	4	4	5	4	3	4	5
Na (g/l)	3,47	2,13	4,68	2,86	3,67	5,82	3,69	3,92	1,80	4,39	4,78	5,4
Ca (g/l)	—	1,3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
P ₂ O ₅ (g/l)	12	12	14	14	13	13	6	10	10	11	16	18
NO ₂ (g/l)	0,07	0,07	0,09	0,09	—	0,17	0,17	0,17	0,15	0,11	—	—
ClO ₃ (g/l)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2	3
NBS (g/l)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
H ₂ O ₂ (g/l)	—	—	—	—	0,03	—	—	—	—	—	0,6	0,5
NO ₃ (g/l)	3	3	4	4	3	7	7	8	7	6	3	—
Cl (g/l)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
F (g/l)	—	—	0,3	0,3	—	0,1	0,1	—	—	—	—	4
SiF ₆ (g/l)	—	—	—	—	—	1,2	1,2	—	—	0,1	—	—
pH	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4	3,6	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3
GS	20,1	20,3	23,4	23,7	21,8	25,0	14,6	18,6	18,3	22,8	26,9	30,6
Anwendung	S	S	S	S	S	S	S	T	T	T	T	T
SG (g/m ²) auf Stahl	2,7	2,3	2,5	2,3	1,8	2,5	2,3	3,2	3,0	3,3	2,1	2,0
SG (g/m ²) auf verzinktem Stahl	2,8	2,5	2,3	2,4	1,9	2,8	2,7	3,4	3,2	3,5	2,0	2,0
SG (g/m ²) auf Aluminium	—	—	2,2	2,0	—	0,8	0,7	—	—	0,6	—	—

Erklärungen

NBS = Nitrobenzolsulfonat, Na-Salz
 GS = ml-Verbrauch von 0,1 n NaOH für 10 ml Badprobe gegen Phenolphthalein
 SG = Schichtgewicht
 S = Spritzen
 T = Tauchen

In allen Bädern liegt die Fe(II)-Konzentration unter 0,1 g/l

Patentansprüche

1. Verfahren zur Phosphatierung von Metalloberflächen mit wäßrigen, sauren Phosphatlösungen, die Zink-, Mangan- und Phosphationen sowie Oxidationsmittel enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß man die Metalloberflächen mit Phosphatlösungen in Berührung bringt, die im wesentlichen frei von Nickel sind, die

0,3 bis 1,7 g/l Zn
 0,2 bis 4,0 g/l Mn
 0,001 bis 0,030 g/l Cu
 5 bis 30 g/l Phosphat (berechnet als P₂O₅)

enthalten und in denen durch Sauerstoff und/oder andere gleichwirkende Oxidationsmittel die Konzentration an Fe(II) unter 0,1 g/l gehalten und der pH-Wert auf 3,0 bis 3,8 eingestellt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Metalloberflächen mit Phosphatlösungen in Berührung bringt, die zusätzlich Mg und/oder Ca in Mengen bis zu je 3,0 g/l, vorzugsweise 0,4 bis 1,3 g/l enthalten.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man bei Anwendung im Spritzverfahren die Metalloberflächen mit Phosphatlösungen in Berührung bringt, die 0,3 bis 1,0 g/l Zn enthalten.

4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man bei Anwendung im Spritz/Tauch- und Tauchverfahren die Metalloberflächen mit Phosphatlösungen in Berührung bringt, die 0,9 bis 1,7 g/l Zn enthalten.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Metalloberflächen mit Phosphatlösungen in Berührung bringt, die Mn in Mengen von 0,4 bis 1,3 g/l enthalten.

6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Metalloberflächen mit Phosphatierlösungen in Berührung bringt, die 0,005 bis 0,020 g/l Cu enthalten.
7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Metalloberflächen mit Phosphatierlösungen in Berührung bringt, in denen das Gewichtsverhältnis von Cu zu P_2O_5 auf 1 : (170 bis 30 000) eingestellt ist und Cu und P_2O_5 im Gewichtsverhältnis von 1 : (5 bis 2000) ergänzt werden. 5
8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Metalloberflächen mit Phosphatierlösungen in Berührung bringt, die als Oxidationsmittel Nitrit, Chlorat, Bromat, Peroxi-Verbindungen, organische Nitroverbindungen, wie Nitrobenzolsulfonat, enthalten.
9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die Metalloberflächen mit Phosphatierlösungen in Berührung bringt, die zusätzlich modifizierend wirkende Verbindungen aus der Gruppe Tenside, Hydroxycarbonsäure, Tartrat, Citrat, Einfach-Fluorid, Borfluorid, Silicofluorid enthalten. 10
10. Anwendung des Verfahrens nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 als Vorbehandlung von Metalloberflächen für eine anschließende Lackierung, insbesondere eine Elektrotauchlackierung. 15
11. Anwendung des Verfahrens nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 auf die Phosphatierung von Stahl, verzinktem Stahl, legierungsverzinktem Stahl, Aluminium und dessen Legierungen. 20

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -
